

# تکنولوژی فروآلیاژ

## Noble Ferroalloys

Ferro Nickel

Ferro Niobium

Ferro Molybdenum

Ferro Titanium

Ferro Vanadium

Ferro Aluminum

Ferro Tungsten

Ferro Boron

کاربرد: برای آلیاژسازی فولادها و چدن ها و نیز برای اکسیژن زدایی، گوگردزدایی و تصفیه فولاد استفاده می شود.

- فروآلیاژ تانیج: فرومنگنز، فروکروم و فروسیلیس
- انواع دیگر: فرونیکل، فرومولیبدن، فروتنگستن، فرونیوبیوم، فروتیتانیوم، فرووانادیوم ، فروزیرکونیوم
- بیشتر فروآلیاژها در کوره الکتریکی تولید می گردند.
- تولید فروآلیاژهای خاص با روش آلومینیوترمیک و دیگر فرآیندهای احیای ناپیوسته متالوترمیک انجام می شود.

# اصول ساخت فروآلیاژ

- فروآلیاژها از طریق احیای اکسیدهای فلزهای توسط یک احیا کننده مناسب و در حضور آهن یا اکسید آهن تولید می شوند.
- یک عنصر که اکسید پایدارتری تشکیل میدهد میتواند بعنوان یک احیا کننده برای اکسید با پایداری کمتر بکار می رود.
- حضور آهن یا اکسید آهن از طریق انحلال فلز در آهن و در نتیجه کاهش اکتیویته آن، فرآیند احیا را تسهیل می کند.
- حضور آهن نقطه ذوب آلیاژ را کاهش داده و بنابراین انجماد و جدایش بهتر سرباره - فلز صورت می گیرد.

- متداولترین احیاکننده هایی که بصورت تجاری برای تولید فروآلیاژها بکار می روند کربن و سیلیسیوم می باشند.
- از کلسیم، منیزیم و آلومینیوم نیز بعنوان احیاکننده برای تولید آلیاژهای خیلی با ارزش استفاده می گردد.
- فرومگنز پرکربن، فروکروم پرکربن و فروسیلیس معمولاً از طریق احیای کربوترمیک تولید می شوند.

# تولید فرومنگنز

فرومنگنز مهمترین آلیاژ در صنعت فولاد بوده و مصرف آن در جهان بیشتر از مجموع مصرف دیگر فروآلیاژها است.

خاکه های مهم منگنز: پیرولوزیت، سیلوملان و هولاندیت

کانی های اکسید پایین تر منگنز: برانیت، اسپساریت، ردنیت و غیره

فاکتورهای مهم در انتخاب خاکه منگنز:

الف) مقدار منگنز خاکه

ب) نسبت  $Mn/Fe$

ج) اجزا تشکیل دهنده سرباره مانند سیلیکا یا آلومینا

منگنز در شکل اکسیدهای پایین تر به دلیل نیاز به کربن کمتر برای احیا مناسب تر است.

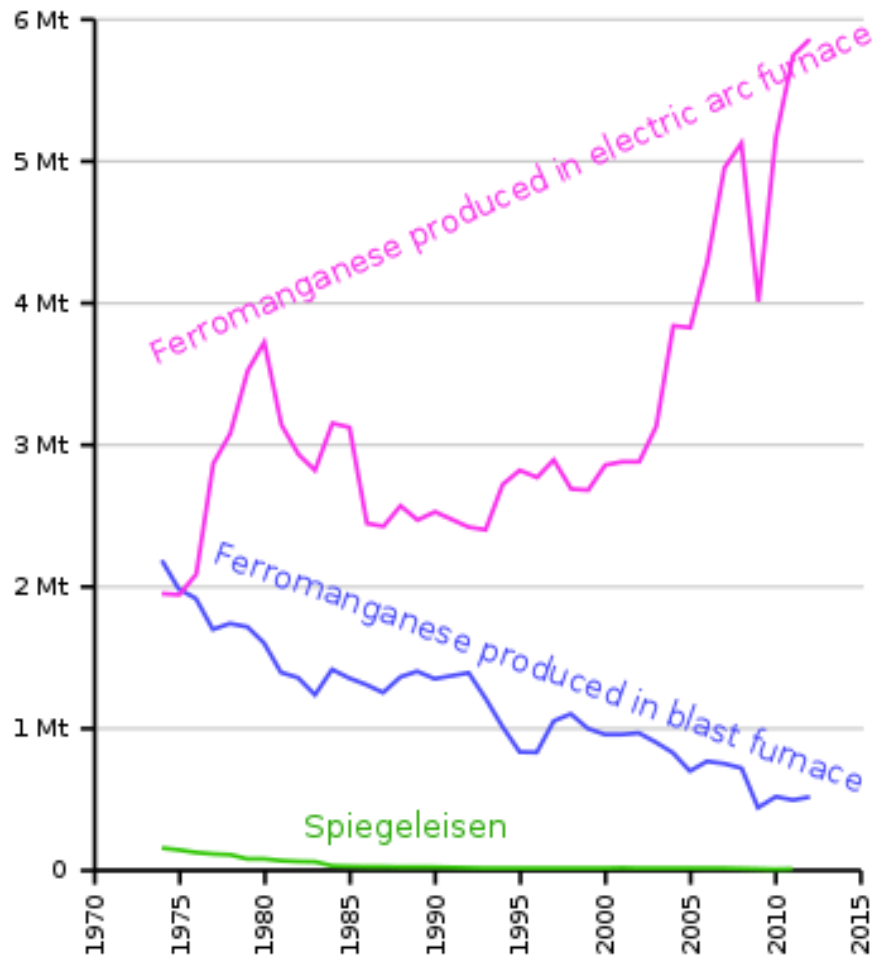
Pyrolucite

e

Psilomelane

Hollandite

- ❖ فرومگنز پرکربن می تواند در یک کوره دمشی یا کوره قوس الکتریکی تولید گردد.
- ❖ مواد برای تولید فرومگنز پرکربن: خاکه منگنز، کک، فلاکس و چسب الکتروود
- ❖ ابعاد مواد خام نقش مهمی در کنترل سرعت واکنش ایفا می کند.
- ❖ اندازه مطلوب خاکه Mn برای بار کوره ۵۰-۱۰ mm و کک 6-25mm است.
- ❖ ذرات ریز کک که سبک تر هستند به آسانی توسط گازها به بیرون میروند.
- ❖ در ضمن ذرات ریز روی نفوذ الکتروود در بار، مقاومت الکتریکی بار و پخش حرارت حاصل در ون کوره تاثیر میگذارد و به تبع آن، تاثیر کلی روی افزایش مصرف توان ویژه، افزایش اتلاف منگنز و کربن و کاهش تولید خواهد بود.



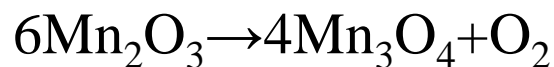
اکسیدهای آهن، منگنز، سیلیسیوم، فسفر و غیره موجود در خاکه در حین ذوب، توسط کربن کک احیا میشوند.

واکنش های رخ داده در حین ذوب به شرح زیر هستند:

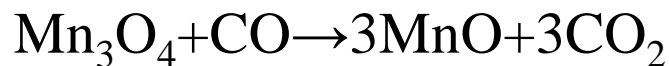
در دمای  $430^{\circ}\text{C}$ ،  $\text{MnO}_2$  طبق واکنش زیر تجزیه می شود:



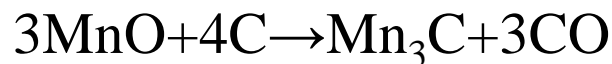
تجزیه  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  در  $950^{\circ}\text{C}$ :



اکسیژن با کربن ترکیب شده و گاز  $\text{CO}$  و  $\text{CO}_2$  تولید می کند و  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  توسط  $\text{CO}$  به  $\text{MnO}$  احیا می شود:



$\text{MnO}$  به منطقه دمای بالا رسیده و در آنجا در  $1430^{\circ}\text{C}$  توسط کربن احیا می گردد:

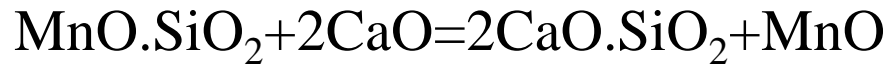
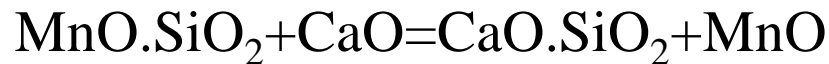




ترکیب  $Mn_3C$  در آلیاژ مذاب حل می شود.

اکسید  $MnO$  یک اکسید قلیایی است و با  $SiO_2$  ترکیب شده و  $MnO.SiO_2$  و  $2MnO.SiO_2$  شکل میگیرد.

بنابر این ضروری است برای آزاد سازی  $MnO$ ، آهک اضافه شود:



$MnO$  آزاد شده می تواند در ادامه با کربن احیا شود.

نکته: تولید  $Fe-Mn$  می تواند توسط یک روش بدون فلاکس انجام گیرد در این مورد مق دار  $MnO$  در سرباره خیلی زیاد است.

در عملیات بدون فلاکس، مقدار فسفر سرباره معمولاً پایین است. سرباره غنی از  $MnO$  تولید شده ممکن است در ادامه برای تولید سیلیکومنگنز بکار رود.

# تولید فروسیلیس

فروسیلیس از طریق احیای کوارتزیت با یک احیا کننده کربنی در کوره قوس مخفی تولید می شود.

مواد حاوی سیلیسوم: کوارتز، انیکس، سنگ کریستال (در کوهی)، آمتیست (یاقوت ارغوانی)، اپال ، کرنلین، جاسپر، ماسه و غیره

ارزانترین مواد غنی از سیلیسیوم: کوارتز، کوارتزیت و کلسدونی (سنگ یمانی)

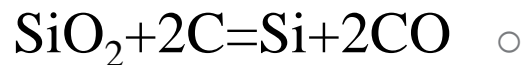
کوارتز: کانی کریستال فشرده با وزن مخصوص ۲/۵۹-۲/۶۵ می باشد و متناسب با نوع ناخالصی آن ن ممکن است بی رنگ، سفید، خاکستری و یا مایل به قرمز باشد. مقدار  $\text{SiO}_2$  آن ۹۸٪ و یا بیشتر است.

- کوارتزیت: یک سنگ متشکل از دانه های کوارتز می باشد که توسط یک ماده عموماً حاوی سیلیسیوم بهم پیوسته اند. مقدار  $\text{SiO}_2$  آن باید حداقل ۹۶٪ و ترجیحاً ۹۷-۹۹٪ باشد.
- از طرفی مقدار  $\text{CaO}$ ،  $\text{MgO}$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  موجود باید در حداقل ممکن و مقدار  $\text{P}_2\text{O}_5$  نباید بیش از ۰.۰۲٪ باشد.
- کلسدونی دارای مقدار  $\text{SiO}_2$  کمتر و حدود ۹۵٪ است که نسبت به کوارتز و کوارتزیت نامرغوبتر است. از اینرو بصورت محدود استفاده می شود.

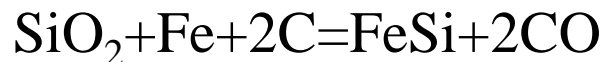
- احیا کننده در احیای فروسیلیس باید حداقل خاکستر، سطح واکنشی بالا، مقدار مواد فرار کم، مقاومت الکتریکی بالا و استحکام مکانیکی کافی داشته باشد.
- مواد مختلف حاوی کربن مانند زغال چوب، کک نفتی، کک قیری، کک متالورژیکی و زغال سنگ بعنوان احیا کننده استفاده می شوند.
- زغال چوب حاوی حدوده ۶۸٪ کربن، ۶-۸٪ خاکستر، ۲۰٪ مواد فرار و ۴-۶٪ رطوبت بوده و احیا کننده گران قیمتی است و عموماً برای تولید آلیاژ پرسیلیسیوم (فروسیلیس ۹۰٪) و سیلی سیوم کریستالی بکار می رود.
- مواد دارای آهن برای مثال خاکه آهن، پوسته ها، پرشده ها (پرکننده ها) در مخلوط بار با نسبت های مختلف متناسب با عیار فروسیلیس بکار می روند.

## ملاحظات فیزیکوشیمیایی در ذوب فروسیلیس

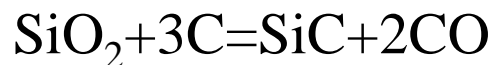
- احیای سیلیسیوم از سیلیکا توسط کربن جامد در دمای 1500C رخ می دهد.
- آهن مذاب سیلیسیوم احیا شده را حل کرده و از منطقه واکنش جدا می سازد.
- ذوب فروسیلیس لزوماً یک فرآیند بدون سرباره است.
- اما به دلیل حضور ناخالصی ها در مواد خام مانند اکسید آلومینیوم، اکسید کلسیم و اکسید منیزیم هنوز مقداری تشکیل سرباره رخ می دهد.
- واکنش فرآیند احیای سیلیسیوم ممکن است بصورت زیر بیان شود:



- واکنش در 1500C شروع شده و در 1800C کامل می شود. در حضور آهن، احیای سیلیکا طبق واکنش زیر فروسیلیس تولید می کند:



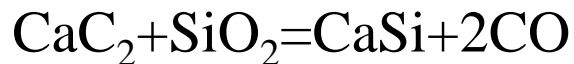
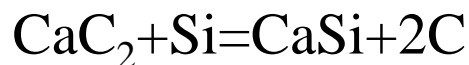
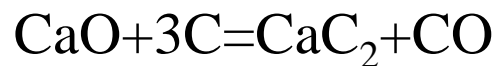
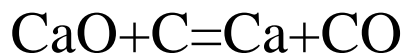
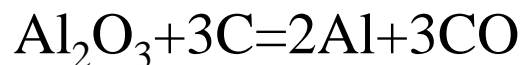
زمانیکه مقدار اضافی احیا کننده به کوره بارگیری شود ممکن است:



البته SiC سریعاً با آهن تجزیه می گردد:



فروسیلیس تجاری حاوی مقدار قابل توجه آلومینا (۱,۵-۲,۰٪ آلومینیوم) و کلسیم می باشد. در نتیجه واکنش های زیر ممکن است رخ دهد:



با مقدار اضافی سیلیسیوم ممکن است:  $2\text{CaO} + \text{Si} = \text{Ca} + \text{SiO}_2$

## ملاحظات عملیاتی

- ۱ - معمولاً فروسیلیس در کوره های قوس مخفی تولید می شود.
- ۲ - اتلاف سیلیسیوم از طریق تبخیر قابل توجه است.
- ۳ - پارامترهای الکتریکی مانند الکتروود، ولتاژ ثانویه و جریان الکتروود تاثیر چشمگیری روی عمل کرد کوره دارند.
- ۴ - مقاومت کوره با افزایش یا کاهش هدایت الکتریکی مخلوط بار و افزایش یا کاهش محیط الکتروود تنظیم می شود.
- ۵ - احیاکننده اضافی در مخلوط بار در طولانی ترین مدت سبب تشکیل کاربید سیلیسیوم خواه د شد.

## تولید سیلیکومنگنز

سیلیکومنگنز یک اکسیژن زدای عالی برای فرومگنز پرکربن یا مخلوطی از فروسیلیس و فرو منگنز است.

روش های تولید سیلیکومنگنز بصورت زیر است:

- الف) احیای همزمان منگنز و سیلیسیوم از خاکه منگنز و کوارتزیت
- ب) احیای سیلیکا از کوارتزیت و افزودن فرومگنز پر کربن به مذاب
- ج) ذوب فروسیلیس و فرومگنز پر کربن با همدیگر



# تولید فروکروم

فروکروم از خاکه کرومیت ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) بدست می آید.

مشخصات مطلوب خاکه کرومیت مناسب:

مقدار  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  آن حداقل ۴۵٪ و نسبت  $\text{Cr/Fe}$  نبایستی کمتر از ۲,۵ بوده و ترجیحا ۳,۰ باشد.

آلیاژ باید حاوی حداقل ۶۰٪  $\text{Cr}$  باشد. احیای کربوترمیک خاکه کرومیت روش اصلی تولید فروکروم است.

- ▶ برای تولید فروکروم کم کربن در مرحله اول آلیاژ Fe-Cr-Si (فروسیلیس کروم) تهیه میشود.
- ▶ در مرحله بعد، سیلیسیوم اضافی در این آلیاژ برای تولید Fe-Cr کم کربن اکسید شده و خارج می گردد.
- ▶ احیای آلومینیوترمیک خاکه کرومیت نیز میسر است.

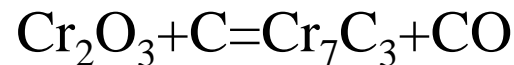
## جزئیات فرآیند

فروکروم پرکربن می تواند در کوره های سر بسته و توسط فرآیند کربوترمیک تولید گردد.

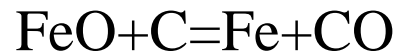
حداقل ۵۰٪ بار خاکه باید به شکل کلوخه با محدوده اندازه ۲۰-۸۰ mm باشد.

بار ورودی به کمک خرده های کک احیا می شود.

احیای اکسید کروم در  $1100^{\circ}\text{C}$  طبق واکنش زیر صورت می گیرد:



احیای اکسید آهن:

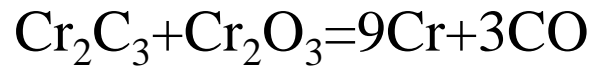


در ادامه، آهن احیا شده کاربید کروم را با تشکیل کاربید کمپلکس  $(\text{CrFe})_7\text{C}_3$  حل می کند.

▶ احیای  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  به کروم بر اساس واکنش  $2/3\text{Cr}_2\text{O}_3+2\text{C}=4/3\text{Cr}+2\text{CO}$  نیازمند دمای بالاست و از اینرو انجام آن کمتر محتمل است.

▶ احیای  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  در  $1100-1500$  آغاز می شود.

▶ البته در یک دمای به اندازه کافی بالا:



▶ این واکنش معمولاً بین کاربید کروم موجود در مذاب و سرباره غنی از  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و شناور روی آن رخ می دهد.

▶ با این وجود، ذوب فروکروم پرکربن عملاً در محدوده دمایی  $1650-1750$  کارآمد است. در این دما، هردوی سرباره و فلز مذاب از سیالیت کافی برخوردارند.